

ETUDE DE REACTIONS PHOTOCHEMIQUES XI¹

PHOTOXYDATION DE SYSTEMES ENOLIQUE ET DIENOLIQUE EN SERIE STEROÏDE*

J. PUSSET, D. GUÉNARD et R. BEUGELMANS

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91-Gif s/Yvette-France

(Received in France 3 December 1970; Received in the UK for publication 11 March 1971)

Abstract—The photoxidation of enolic and dienolic systems, of which no example is known in the literature, is described. The enol esters **1** and **2** yield the enones **3** and **4** whereas the dienol ester **5** gives the dienone **6** (35%) through a hydroperoxide **E** accompanied by **7** (15%) and **8** (10%) which derive from an *endo*-peroxyde **F**. The last product **9** (10%) has complex origin and its formation can be rationalized by the photoxidation of **5** leading to a 1,2-oxaoxetane **G**, followed by the autoxidation of a 3,4-diketone **13** originating from the 1,2-oxaoxetane.

Résumé—La photoxydation de systèmes énolique et diénolique dont aucun exemple n'est connu dans la littérature est rapportée. La photoxydation de l'acétoxy-3 cholestène-2 livre le céto-3 cholestène-4 et le céto-3 cholestène-1. La photoxydation du système diénolique **5** fournit, par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde **E**, la diénone **6** (35%) accompagnée par **7** (15%) et **8** (10%) qui dérivent, eux, d'un endoperoxyde **F**. Enfin, le dernier produit **9** ne peut provenir ni de **E** ni de **F** et sa formation implique la formation d'un dioxétanne **G** suivie de l'autoxydation d'une α -dicétone **13** qui dérive de **G**.

LA PHOTOXYDATION d'oléfines et de systèmes diéniques est une réaction très bien décrite dans la littérature. Cependant, la photoxydation de la double liaison d'un ester d'énol telle que celle portée par **1** et **2** ou celle d'un système diénolique endocyclique tel que celui porté par **5** n'a encore jamais été étudiée†, bien que ces chromophores soient d'un accès facile.

ESTER D'ENOL 1 ET 2

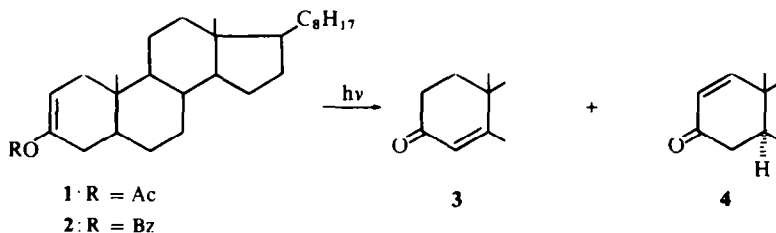
L'irradiation, à température ambiante, d'une solution pyridinique d'acétoxy-3 cholestène-2, **1** en présence d'hématoporphyrine, sous barbotage d'oxygène, par une lampe haute pression HANAU Q 81 dont la lumière est filtrée par du "Pyrex", transforme environ 15% du produit de départ en une quarantaine d'heures. Après diverses séparations, la cholestène-4 one-3, **3** (30% du produit transformé, soit environ 5% du produit de départ) et la cholestène-1 one-3 (25% du produit transformé, soit environ 4% du produit de départ) sont obtenues.

A partir du benzoate d'énol, **2**, irradié dans les mêmes conditions, seule la cétone

* Les résultats préliminaires de ce travail ont fait l'objet d'un exposé aux Journées de Chimie Organique de la Société chimique de France, Orsay, Sept. (1970)

† La photoxydation de l'acétoxy-3 ergostatétraène-3,5,7,24 est décrite dans la littérature.⁵ Dans ce cas, c'est le système diénique *endo*-5,7 qui subit la photoxydation pour donner l'endo-peroxyde-5 α ,8 α . Le système énolique acétoxy-3 Δ 3 n'est pas concerné par la photoxydation.

TABLEAU I

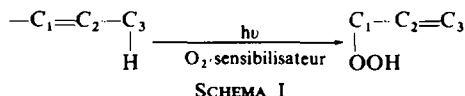


conjuguée **4** est obtenue (environ 10% du produit de départ). Il est à noter que les énones **3** et **4** existent dans le milieu réactionnel lui-même et qu'elles ne résultent pas de réactions chimiques postérieures à l'irradiation et qui pourraient se produire au cours des séparations chromatographiques sur alumine ou sur silice.

Les structures des énones **3** et **4** sont établies par comparaison directe (point de fusion, spectre IR) avec des échantillons de référence.

Produits photochimiques primaires; mécanismes de formation de 3 et 4

Il est admis que les réactions de photoxydation sont dues à l'oxygène excité à l'état singulet $^1\text{O}_2$ par transfert d'énergie réalisé par le photosensibilisateur (l'hémaporphyrine dans notre cas). Dans le cas de la photoxydation de la double liaison, l'oxygène singulet attaque alors l'hydrogène situé en α de la double liaison, tandis que celle-ci subit un réarrangement pour aboutir à un hydroperoxyde allylique selon le schéma I,⁴:



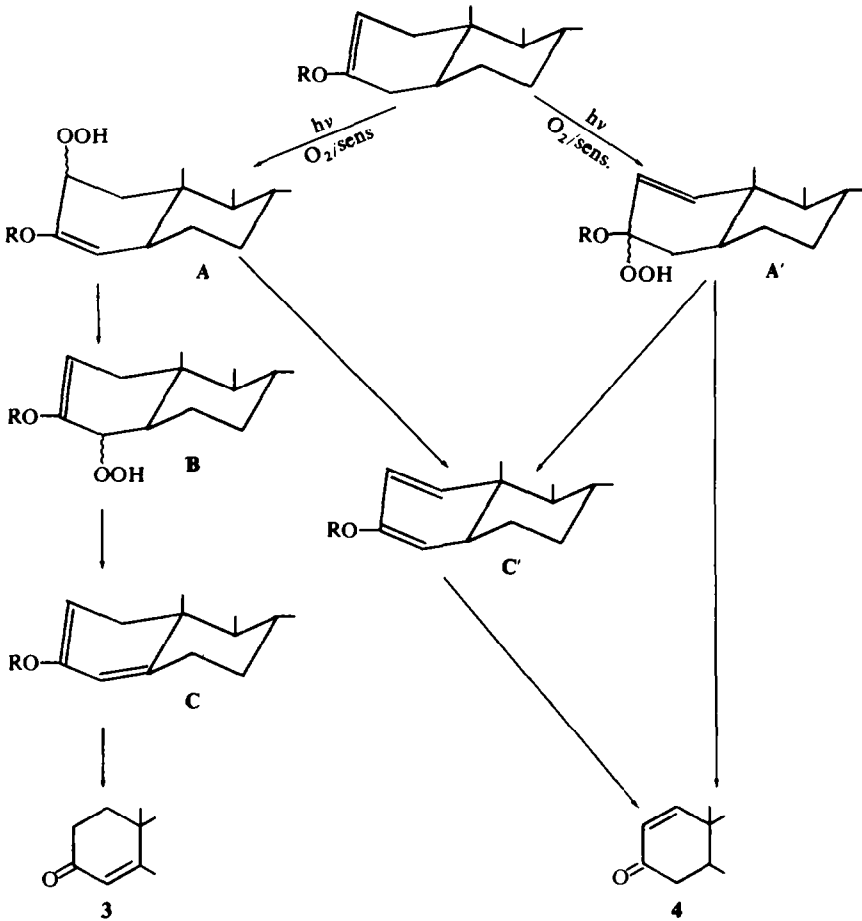
Dans le cas de la double liaison énoïque portée par **1** et **2**, il existe 4 hydrogènes en α de la double liaison: 2 sur le carbone C-1 et 2 sur le carbone C-4. L'examen des modèles moléculaires montre que pour une configuration du cycle A en demi-chaîse existent alors 2 hydrogènes pseudo-axiaux (1α et 4β) et deux hydrogènes pseudo-équatoriaux (1β et 4α). Il est donc théoriquement possible d'obtenir 4 hydroperoxydes. Or, les conditions dans lesquelles nous opérons (température ambiante) ne permettent d'isoler aucun produit photochimique primaire, mais uniquement les produits de transformation de ceux-ci. En fait, les deux énonés obtenues impliquent l'existence de deux hydroperoxydes initiaux A et A*.

Formation de l'énone 3

L'attaque de l'un des deux atomes d'hydrogène allyliques portés par le carbone 4 et la migration de la double liaison en position 3 livre l'hydroperoxyde A (dont la stéréochimie en 2 ne peut être précisée). Ce produit photochimique primaire est susceptible de subir un réarrangement allylique dont la littérature rapporte de nombreux exemples^{7,8} pour mener au Δ^2 , hydroperoxyde-4 B, seul intermédiaire pouvant justifier la formation de l'énone **3**. La formation du produit final implique que B

* Les hypothèses que nous avançons pour expliquer la formation des produits finaux **3** et **4** sont les plus simples possibles et s'appuyent sur des analogies fournies par la littérature; elles ne constituent pas dans l'état actuel de nos connaissances des mécanismes définitifs.

perde globalement O_2H_2 , soit sous forme d'une molécule d'eau oxygénée, soit, à la suite d'une réaction complexe de type: $ROO^- + ROOH \longrightarrow RO^- + ROH + O_2$ ²⁷ sous forme d'une molécule d'eau, pour donner l'acétate de diénol C, précurseur direct de 3



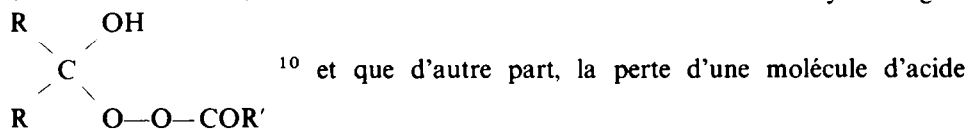
Formation de l'énone 4

Celle-ci peut théoriquement provenir soit de l'hydroperoxyde allylique A, soit de A' résultant de l'attaque par l'oxygène singulet de l'un des deux atomes d'hydrogène portés par le carbone 1 et de la migration de la double liaison. Chacun de ces deux produits photochimiques primaires, perdant globalement O_2H_2 mène à l'acétate de diénol C. Or, cet acétate de diénol 5, préparé par voie chimique et irradié dans les mêmes conditions expérimentales que 1 ou 2 ne mène pas à l'énone 4. Celle-ci a donc nécessairement une autre origine.

Par ailleurs, le fait que le benzoate d'énol 2 fournit uniquement l'énone 4 (en quantité environ égale à la somme de 3 + 4 fournie par l'irradiation de 1) s'explique par le fait que seul A' pourrait se former par attaque de l'oxygène singulet sur l'un des deux atomes d'hydrogène portés par le carbone 1, l'attaque des hydrogènes portés

par le carbone 4 étant empêchée dans ce cas par l'encombrement stérique dû au groupe benzoate.

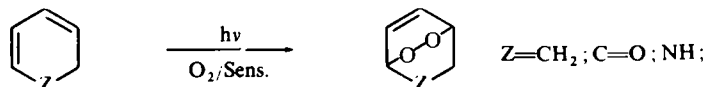
L'hydroperoxyde A' est donc le seul produit photochimique primaire pouvant justifier la formation de l'énone 4 et l'hypothèse la plus plausible pour justifier le passage A' → 4 consiste à admettre que A' perd les éléments d'une molécule d'acide peracétique. En faveur de cette hypothèse, il faut noter que A' possède une structure similaire à celle de l'intermédiaire de la réaction de Bayer-Villiger:



et que d'autre part, la perte d'une molécule d'acide peracétique constitue la seule explication possible pour la formation de la diénone 6 lorsque l'acétate de diénol 5 est photoxydé*.

ESTER DE DIENOL

La photoxydation de diènes conjugués intracycliques est connue depuis longtemps.² Elle a été étudiée aussi bien en série cyclanique: cyclopentadiène, cyclohexadiène-1,3¹¹ cycloheptadiène-1,3;¹² produits naturels divers: terpènes,¹³ diterpènes,¹⁴ stéroïdes, en particulier vitamine D^{5,6} qu'en série anthracénique et naphtacénique.² Le produit primaire de la réaction est l'endoperoxyde (voir schéma II):

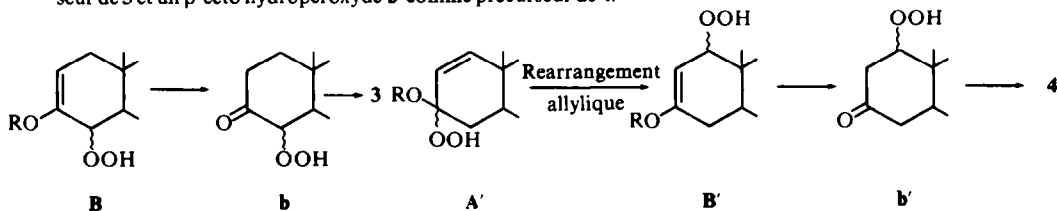


SCHEMA II

Comme l'un des intermédiaires possibles proposés dans le chapitre précédent est l'acétoxy-3 cholestadiène-1,3, C', nous avons été naturellement amenés à en étudier la photoxydation car aucun exemple de photoxydation d'un système diénique endo-1,3 énolique n'est rapporté dans la littérature.

L'irradiation de l'acétate de diénol 5 réalisée dans les mêmes conditions que pour

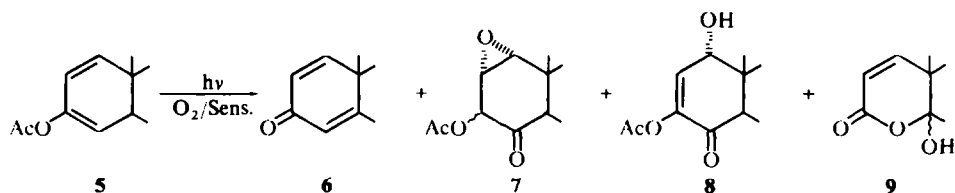
* Remarque au sujet de la formation des énonés 3 et 4. Il est intéressant d'évoquer un autre mode de formation des énonés 3 et 4, impliquant également les hydroperoxydes A et A' comme produits photochimiques primaires. En effet, si la cétonisation de l'énol a lieu *avant* l'élimination de O₂H₂ (et non pas après comme proposé ci-dessus) il est possible alors d'invoquer un α-céto hydroperoxyde **b** comme précurseur de 3 et un β-céto hydroperoxyde **b'** comme précurseur de 4.



La déshydratation des α-cétols (ou la perte par ceux-ci d'une molécule d'eau oxygénée) n'est pas une réaction classique dans l'état fondamental mais il est possible d'envisager qu'un tel processus prenne place dans un état excité et fournisse 3.

La photochimie des α-cétols est relativement peu connue⁹ et nous entreprenons d'en étudier certains aspects au laboratoire.

1 et **2** permet d'obtenir après diverses séparations une série de produits **6** (35%), **7** (15%), **8** (10%), **9** (10%).



On notera la différence de réactivité entre **5** (95% du produit transformé en 15 h) et **1** et **2** (15% en une quarantaine d'heures). Comme aucun de ces quatre produits n'est retrouvé dans l'irradiation de **1**, pas plus qu'on ne retrouve ici les énones **3** ou **4**, on peut raisonnablement exclure l'existence de **5** comme intermédiaire expliquant le passage de **1** à **4**. L'étude de la photoxydation de **5** constitue néanmoins une extension et une généralisation de la réaction décrite plus haut.

Structure des produits

Les hypothèses de structure de **6**, **7**, **8**, **9** ont été émises en supposant que s'appliquent au produit de départ **5** les processus de photoxydation résumés sur les schémas I et II.

Céto-3 cholestadiène-1,4, **6**. Les constantes spectrales de ce corps, et en particulier son spectre de masse ($M^+ = 382$) et son spectre ultraviolet ($\lambda_{\max} 246$, $\epsilon 15700$) sont en faveur d'une diénone. La formule la plus simple à laquelle on puisse penser est **6**, qui laisse sur le carbone 3 la fonction cétonique d'où dérive l'énol de départ. En effet, **6** est identique par ses données spectrales (IR, UV) et son pouvoir rotatoire à un échantillon de référence préparé par une méthode classique.¹⁵

Epoxy-1 α ,2 α acétoxy-3 ξ céto-4 cholestane **7**. La spectrographie de masse indique un poids moléculaire de 458, correspondant à l'addition sur le produit de départ d'une molécule d'oxygène ($M^+ = 426 + 32$). Des fragments à $m/e = 416$ ($M^+ - 42$) et 398 ($M^+ - 60$) indiquent la présence d'une fonction acétate qui est confirmée par le spectre IR (1770* et 1240 cm^{-1} , nujol), (1755 cm^{-1} , CCl_4). Celui-ci indique aussi la présence d'une cyclohexanone (1720 cm^{-1}) et d'une fonction éther (ou époxyde) 1050 cm^{-1} . Le spectre de RMN présente à 3.5 ppm un signal à allure de multiplet traduisant la présence de deux protons faiblement couplés ($J \sim 1.5$ à 2.5 Hz) et à 5.3 ppm un signal dû à un seul proton, à allure de doublet ($\bar{J} = 2$ Hz), ce proton étant couplé à un seul proton situé sur le carbone α . Ces données de RMN suggèrent donc un enchaînement d'atomes compatible avec la structure proposée et en accord avec les autres données spectrales.

La configuration α que nous attribuons à l'époxyde-3,4 ne peut être déterminée par l'étude de ce produit. C'est l'examen du spectre RMN de **8** qui a permis de préciser ce point.

Hydroxy-1 α acétoxy-3 céto-4 cholestène-2, **8**. La spectrographie de masse indique

* Cette valeur est plus élevée que celle attendue pour un ester (1745 cm^{-1}).²⁸ Cependant pour des enchaînements du type $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ la fréquence de l'ester est augmentée de 10 à 20 cm^{-1} .²⁹

un poids moléculaire de 458, c'est-à-dire que **8** est un isomère de **7**. Un fragment à m/e 416 ($M^+ - 42$) indique la présence d'une fonction acétate. L'existence de celle-ci est confirmée par l'IR: 1770 cm^{-1} ester vinylique (litt. 1776^{30a}) 3440 cm^{-1} fonction hydroxyle, 1745, 1700, 1665 cm^{-1} (cyclohexanone). L'existence de 3 bandes pour une fonction de type dicétonique est connue. L'augmentation de fréquence de 20 cm^{-1} est due également à cet enchaînement.^{30b} Cette dernière fonction est confirmée par le spectre UV (λ_{max} 227, ϵ 6000).

Les spectres UV en milieu alcalin de **8** et de **7** sont superposables (λ_{max} 230 (5800); 320 (4800)), ce qui est compatible avec l'ouverture en milieu alcalin de la fonction époxyde-1 α ,2 α de **7** et la formation d'un système énolique identique à celui postulé pour **8**.⁹

La RMN présente à 4.25 ppm un doublet ($J = 7$ Hz) attribué à l'hydrogène d'un alcool secondaire, couplé avec le proton porté par la double liaison 2-3, lequel donne à 6.5 ppm un doublet avec une constante de couplage identique. De plus, la constante de couplage ($J_{\text{H}_1, -\text{H}_1} = 7$ Hz) est compatible, d'après le modèle moléculaire, avec une configuration β pour H_1 (et donc α pour l'hydroxyle) car une configuration α , plaçant H_1 dans un plan perpendiculaire à H_2 , devrait permettre d'observer un couplage beaucoup plus faible.

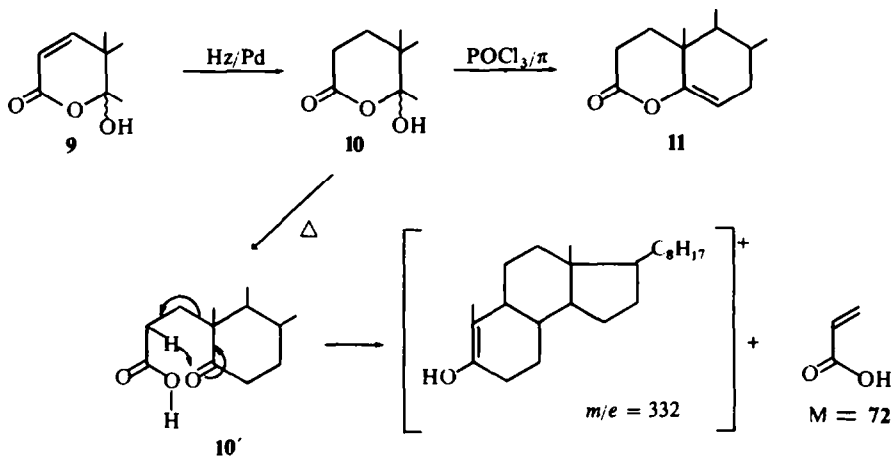
Le groupement méthyle de l'acétate donne un signal singulet à 2.24 ppm (2.20 ppm pour **7**). Les données de RMN sont donc non seulement compatibles avec les données spectrales (IR, UV) concernant **8** mais encore corroborent la structure attribuée à **7**.

L'interconversion observée en UV (milieu alcalin) renforce la parenté de structure entre ces deux corps et permet de préciser la configuration α de l'époxyde porté par **7** puisque la fonction alcool de **8**, dont **7** dérive, se voit proposer cette même configuration.

Dans la discussion concernant le mécanisme de formation, nous verrons que **7** et **8** dérivent en fait d'un même intermédiaire par des réactions d'endopéroxyde d'un type bien étudié dans la littérature.

Céto-3 oxa-4 hydroxy-5 ξ A norcholestène-1, **9**. La spectrographie de masse indique un poids moléculaire de 402 et la présence d'un fragment $m/e = 384$ ($M-18$) révèle une fonction hydroxyle. Celle-ci est confirmée par l'IR (3360 cm^{-1}) qui montre de plus des bandes d'un système cétonique $\alpha\beta$ insaturé (1710 et 1630 cm^{-1}). Cependant, le spectre UV (λ_{max} 218, $\epsilon = 5500$) n'est pas celui d'une cyclohexénone mais plutôt celui d'une lactone $\alpha\beta$ insaturée dans un cycle à 6 chaînons.¹⁶ Le spectre de RMN montre un système AB ($J_{\text{AB}} = 10$ Hz, $\delta_{\text{A}} = 5.95$ et $\delta_{\text{B}} = 6.7$ ppm). Le méthyle 19 donne un singulet à 1.25 ppm et peut de ce fait être raisonnablement placé en position allylique. Enfin, le proton hydroxylique donne un signal à 3.4 ppm, qui disparaît après deutération. Ces données spectrales sont identiques à celles rapportées dans la littérature^{16, 18} pour des structures analogues en série stéroïde. Cependant une identification par les constantes physiques n'est pas possible, car les travaux ci-dessus cités ont été effectués en série androstane. Ne disposant que d'une faible quantité de produit **9** (50 mg), nous avons choisi d'effectuer une suite de transformations chimiques (**9** \rightarrow **10** \rightarrow **11**), qui étaiert mieux notre démonstration structurale, plutôt que de purifier un échantillon analytique (d'autant que nous disposions déjà du spectre de masse).

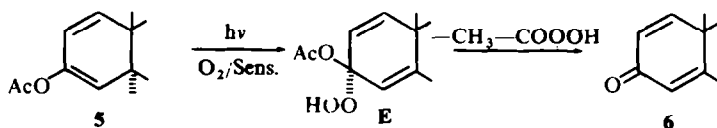
L'hydrogénation catalytique livre **10** dont le poids moléculaire déterminé par



spectrographie de masse, $M^+ = 404$, indique l'absorption d'une molécule d'hydrogène ($M^+ = 402 + 2$). Un fragment à m/e 386 indique la perte d'une molécule d'eau par **10** tandis qu'un fragment à m/e 332 ($M^+ - 72$) est explicable par la perte d'une molécule d'acide acrylique (P.M. = 72) par la forme ouverte **10'**. L'équilibre **10** \rightarrow **10'** a été étudié et décrit dans la littérature^{17, 18} si bien que l'étude du spectre de masse nous fournit un argument important en faveur de la structure proposée, corroborée par le spectre IR (OH $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) la forme lactone étant en équilibre avec la forme acide (CO sous forme d'une bande très large à 1700 cm^{-1}). Enfin, la déshydratation de **10** mène comme prévu à **11**, obtenu, après purification, en quantité juste suffisante pour un spectre de masse lequel présente le pic moléculaire attendu $M^+ = 386$.

Discussion du mécanisme de formation des produits

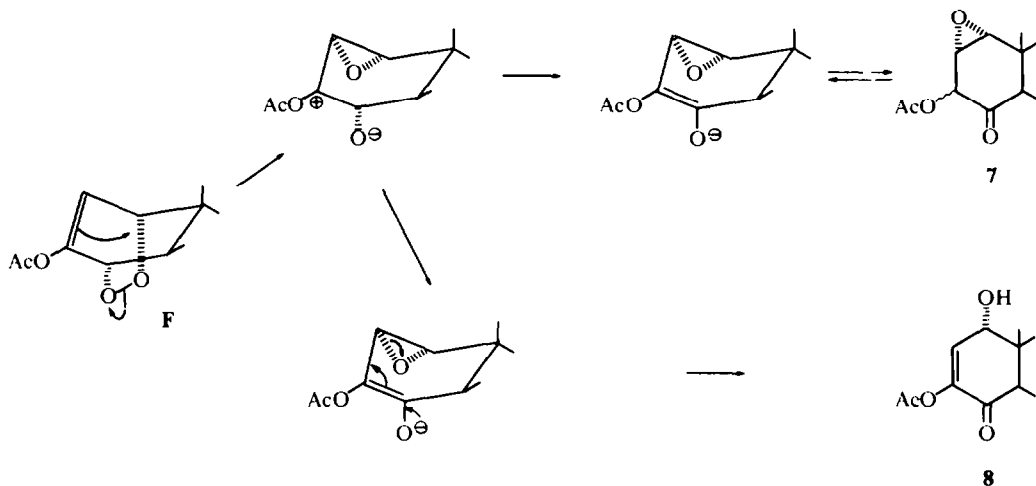
La formation de la diénone **6** est explicable par le mécanisme déjà invoqué dans la première partie de ce mémoire, impliquant l'attaque par la molécule d'oxygène singulet du seul hydrogène allylique présent sur la molécule de départ. La configuration de celui-ci étant 5α , il est logique de supposer que le produit photochimique primaire de la réaction est l'hydroperoxyde **E**.



Un exemple au moins de photoxydation de diène cyclique-1,3 avec attaque d'un hydrogène allylique est rapporté par la littérature.¹⁹ L'hydroperoxyde **E** ainsi formé, en éliminant les éléments d'une molécule d'acide peracétique, (ce qui apporte un argument en faveur de l'hydroperoxyde homologue **A'**) explique la formation de la diénone **6**.

L'existence des produits **7**, **8** ne peut s'expliquer qu'en invoquant conjointement à l'hydroperoxyde **E** l'endoperoxyde **F** comme produit photochimique primaire. La formation de l'un ou de l'autre est possible puisqu'on retrouve 35% de produit

dérivant de **E** et un peu moins de 25% dérivant de **F** (le cas un peu particulier de **9** (10%) sera discuté séparément).

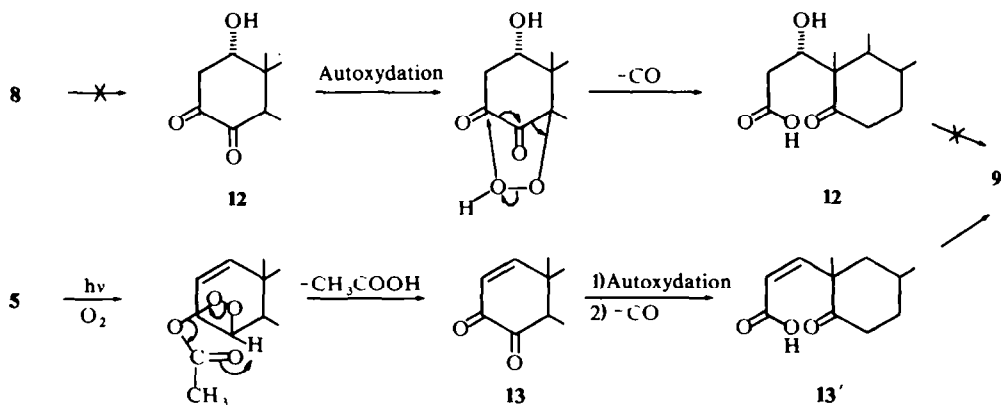


Il est logique d'attribuer à l'endopéroxyde **F** la configuration α car d'une part **7** et **8** qui en dérivent possèdent cette configuration pour les fonctions portées sur le carbone 1 et d'autre part la face inférieure du stéroïde est certainement moins encombrée que la face supérieure et l'attaque par l'oxygène est plus facile sur la face α que sur la face β .

Des transformations classiques d'endopéroxydes, habituellement catalysées par les bases mais qui peuvent également s'expliquer par un comportement électrophile de l'oxygène⁹ expliquent la formation de **7** et **8** à partir de **F**.

L'oxa-stéroïde **9** a une origine plus complexe, mais la littérature fournit un fil conducteur permettant de proposer un schéma réactionnel. En effet, **8** porteur d'une fonction acétate d'énol en 3 et d'une cétone en 4 peut, en se cétonisant, donner une dicétone 3,4, **12**.

Celle-ci facilement autoxydable dans les conditions expérimentales de la photooxydation peut, par analogie avec des travaux publiés²⁰ donner l'intermédiaire **12'**, lequel, éliminant une molécule d'oxyde de carbone donnerait naissance à un céto-acide analogue à **12'** mais portant une double liaison en 1.



Si cette hypothèse était correcte, la photoxydation dans les mêmes conditions expérimentales effectuée sur **8** devrait livrer **9**. Or cette expérience s'est révélée négative, si bien que la dicétone subissant l'autoxydation doit avoir une autre origine.

La meilleure hypothèse actuelle consiste à envisager un troisième mode d'attaque de **5** par l'oxygène singulet donnant un produit photochimique primaire par attaque 1-2 de la double liaison énolique. (oxaoxétane **G**). Celui-ci peut éliminer thermiquement une molécule d'acide acétique par un mécanisme à 6 centres impliquant l'hydrogène très labile de C-4 et subir une fragmentation (concerté?) du cycle oxaoxétane pour donner la séquence: **13** → **13'** → **9**.

Cette hypothèse présente de plus l'avantage de justifier correctement la double liaison 1-2 retrouvée sur **9**. Une analogie très proche est constituée par la photoxydation de la double liaison énamine pour laquelle ce mécanisme avait été invoqué.^{21, 22} Des oxaoxétanes ont d'ailleurs pu être mis en évidence sur d'autres structures.^{23, 24}

CONCLUSION

Les résultats rapportés ici permettent donc d'élargir le domaine d'application de la classique réaction de photoxydation des oléfines et des diènes-1,3 intracycliques. Cette méthode d'obtention des énonés et des diénonés ne permet pas de concurrencer les méthodes chimiques de préparation de ces produits dans les exemples que nous avons étudiés, mais peut néanmoins revêtir un intérêt préparatif dans certains cas plus complexes comme les produits naturels.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris en tube capillaire et non corrigés. Le pouvoir rotatoire est mesuré avec un appareil Jouan-Roussel type Quick-polarimètre. Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 avec le tétraméthylsilane comme zéro de référence. Les spectres de masse ont été effectués par le Service de Spectrographie de masse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif à l'aide d'un appareil AEI MS-9.

Irradiation de 1

Une quantité de 3 g d'acétoxy-3 cholestène-2 en solution dans 250 ml de pyridine contenant 50 mg d'hématoporphyrine est irradiée sous barbottage d'oxygène par une lampe haute pression Hanau Q-81 dont la lumière est filtrée par du Pyrex. Le déroulement de la réaction est suivi par chromatographie en couche mince. Après 40 h, l'irradiation est stoppée, le solvant évaporé sous vide et le résidu, repris par le benzène, est chromatographié sur silice.

L'élution par ce même solvant permet d'isoler le produit de départ inchangé (2,5 g) $F = 95^\circ$, $[\alpha]_D = +60^\circ$. l'énone **4** (150 mg) $F = 110^\circ$, $[\alpha]_D = +59^\circ$ identifiée avec un produit de référence²⁵ et enfin l'énone **3** (120 mg) $F = 80^\circ$, $[\alpha]_D = +85^\circ$ identifiée également par comparaison avec un échantillon de référence.

Irradiation de 2

Elle est menée de la même manière sur 750 mg de benzoxyloxy-3 cholestène-2 avec 20 mg d'hématoporphyrine dans 150 ml de pyridine. Un traitement identique permet d'isoler environ 75 mg de **4** identifié comme ci-dessus.

Irradiation de 5

Une quantité de 2,5 g d'acétoxy-3 cholestadiène-1,3 préparé selon une méthode indiquée par Bellamy et Whitham²⁶ en solution dans 300 ml de pyridine est irradiée en présence de 50 mg d'hématoporphyrine. Après 15 h la quasi-totalité du produit est transformée.

La chromatographie sur colonne de silice permet d'obtenir, après regroupement des fractions, des échantillons purs de **6**, **7**, **8**, **9**, dans l'ordre suivant.

Epoxy-1 α ,2 α , acétoxy-3 cétio-4 cholestane 7 (15%). Elué par le mélange pentane: benzène 1/3; recristallisé dans le mélange acétone: pentane. $F = 175^\circ$; $[\alpha]_D = +1^\circ$. Spectre de masse: $M^+ = 458$, m/e 416 et 398. (Calc. $C_{29}H_{46}O_4$, C, 75.94; H, 10.11. Tr. C, 75.81; H, 10.37%).

Cétio-3 cholestadiène-1,4, 6 (35%). Elué par le benzène, amorphe; $[\alpha]_D = +29^\circ$. Spectre de masse: $M^+ = 382$. Spectre UV: $\lambda_{max} 246$, ϵ 15.700. Un produit préparé par action de la dicyano-dichloroquinone sur la cholesténone¹⁵ possède des caractéristiques spectrales (IR et UV) et un pouvoir rotatoire identiques: il est également amorphe.

Hydroxy-1 α acétoxy-3 cétio-4 cholestène-2 8 (10%). Elué par le mélange benzène:éther 10:1 et recristallisé dans le mélange acétone: pentane. $F = 220^\circ$; $[\alpha]_D = +37^\circ$. Spectre de masse: $M^+ = 458$, m/e 416 et 398. (Calc. $C_{29}H_{46}O_4$, C, 75.94; H, 10.11. Tr. C, 75.78; H, 10.35%). Spectre UV: $\lambda_{max} 227$, ϵ 6000 (milieu neutre): $\lambda_{max} 230$ (ϵ 5800); 320 (ϵ 4800) milieu alcalin. Ce spectre est superposable à celui de **7** pris dans les mêmes conditions. Spectre de RMN: 4.25 ppm 1H doublet $J = 7$ Hz; 6.5 doublet $J = 7$ Hz.

Cétio-3 oxo-4 hydroxy-5 ξ A nor cholestène-1, 9 (10%). Elué par le mélange benzène:éther 10:2 et recristallisé dans le mélange acétone: pentane. $F = 212^\circ$; $[\alpha]_D = +113^\circ$. Spectre de masse: $M^+ = 402$; $m/e = 384$. Spectre UV: $\lambda_{max} 218$, ϵ 5500. Spectre de RMN: 1.25 ppm (CH_3 -19) singulet.

Cétio-3 oxo-4 hydroxy-5 ξ A norcholestane, 10. L'hydrogénation catalytique de 30 mg de **9** en présence de charbon palladié livre 30 mg de **10**. Spectre de masse: $M^+ = 404$, m/e 386, 332. Spectre IR: 3500-3300 cm^{-1} (OH), 17.0 cm^{-1} (carbonyle). forme acide ouverte. Spectre de RMN: Le signal du méthyle 19 présent à 1.25 ppm dans le système allylique de **9** est déplacé ici à champ fort après hydrogénation de cette double liaison. L'identification de son signal est rendue difficile par la présence des autres méthyles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Etude de réactions photochimiques X, D. Guénard, R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters* 1705 (1970).
- 2 J. Rigaudy, *Pure and Applied Chemistry* **16**, 169 (1968)
- 3 C. S. Foote, *Accs. Chem. Res.* **1**, 104 (1968)
- 4 K. Gollnick, *Advances in Photochemistry* **5**, 1 (1968)
- 5 P. Bladon et T. Sleight, *Proc. Chem. Soc.* 183 (1962)
- 6 L. F. Fieser, *The Chemistry of Natural Products related to phenanthrene*. Reinhold, New York (1936)
- 7 G. O. Schenck, O. M. Neumuller et W. Eisfeld, *Liebigs. Ann.* **618**, 202 (1958)
- 8 B. Lithgoe et S. Tripett, *J. Chem. Soc.* 471 (1959)
- 9 K. Shaffner, *Pure and Applied Chemistry* **16**, 75 (1968)
- 10 J. B. Lee et B. C. Uff, *Quart. Rev.* **21**, 429 (1967)
- 11 G. O. Schenck et D. E. Dunlap, *Angew. Chem.* **68**, 248 (1956)
- 12 A. C. Cope, T. A. Liss et G. W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6287 (1957)
- 13 G. O. Schenck et K. Ziegler, *Naturwissenschaften* **32**, 157 (1944)
- 14 R. N. Moore et R. V. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1438 (1958), *Ibid.* **81**, 458 (1959)
- 15 D. Burn, D. N. Kirk et V. Petrow, *Proc. Chem. Soc.* 14, (1960)
- 16 O. R. Rodig et G. Zanati, *J. Org. Chem.* **33**, 914 (1968)
- 17 R. Pappo et C. J. Jung, *Tetrahedron Letters* 365 (1962)
- 18 N. W. Atwater et J. W. Ralls, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2011 (1960)
- 19 M. Mousseron-Canet et J. P. Chabaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 245 (1969)
- 20 R. Hanna et G. Ourisson, *Ibid.* 3742 (1967)
- 21 J. E. Huber, *Tetrahedron Letters* 3271 (1968)
- 22 C. S. Foote, J. Wei Ping Liu, *Tetrahedron Letters* 3267 (1968)
- 23 W. Fenical, D. R. Kearns et P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3397 (1969)
- 24 S. Mazur et C. S. Foote, *Ibid.* **92**, 3225 (1970)
- 25 L. F. Fieser et M. Fieser, *Steroids* p. 251. Reinhold (1959)
- 26 A. J. Bellamy et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. (C)* 215 (1967)
- 27 M. S. Kharash, A. Fond, W. Nudenberg et B. Bishof, *J. Org. Chem.* **7**, 207 (1952)
- 28 A. Lablache-Combiér, B. Lacoume et J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim.* 897 (1966)
- 29 R. N. Jones, P. Humphries, F. Herling et K. Dobriner, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2820 (1952)
- 30 L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of complex molecules*, a p. 182, b p. 146. Methuen, London (1956)